

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАРУШЕНИЙ В ИМПЛАНТИРОВАННОМ КРЕМНИИ МЕТОДОМ УЛЬТРАМЯГКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

Филатова Е. О., Кожухметов С. К., Виноградов А. С.,  
Благовещенская Т. А.

Исследован кремний  $p$ -типа, подвергнутый облучению ионами фосфора с энергией  $E=100$  кэВ, дозой  $\Phi=6 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ , по спектральным зависимостям коэффициента отражения в районе  $SiL_{2,3}$ -порога ионизации. Для выявления распределения радиационных дефектов по глубине образца было проведено послойное травливание.

В результате обнаружено, что в облученном образце существуют пространственно разделенные области, обогащенные радиационными дефектами различных типов.

В связи с требованиями современной микроэлектроники в последние годы резко возрос интерес к неразрушающим методам исследования и контроля структуры тонких приповерхностных слоев полупроводниковых материалов. В работе [1] нами была продемонстрирована принципиальная возможность использования в качестве такого метода ультрамягкой рентгеновской рефлектометрии.

Основная цель нашей работы — исследование природы и распределения нарушений, возникающих в монокристалле Si, имплантированном ионами фосфора, методом ультрамягкой рентгеновской рефлектометрии и сравнение результатов с данными электрофизических методов.

В работе обсуждаются результаты исследования распределения радиационных нарушений по спектральным зависимостям коэффициента отражения в районе  $L_{2,3}$ -порога ионизации Si ( $E \approx 100$  эВ). Исследования проводились на спектрометре РСМ-500 в специальной камере-приставке с использованием тормозного излучения вольфрамового анода.

В [2] проведено сопоставление БТС спектров отражения  $R(E)$  и поглощения  $\mu(E)$  кремния, полученных методом пропускания и рассчитанных из экспериментально полученного спектра  $R(E)$  с использованием дисперсионных соотношений Крамерса—Кронига. Установлено, что детали спектра отражения хорошо коррелируют с деталями спектра поглощения, что позволяет анализировать характер ближайшего окружения атома кремния непосредственно по спектрам отражения, не переходя к спектрам поглощения. (Определяющая роль поглощающего атома и его ближайшего окружения в формировании БТС рентгеновских спектров поглощения сейчас общепризнана [3]).

Нами были исследованы плоские пластины кремния (толщиной 1.2 мкм и диаметром 40 мм), вырезанные из бездислокационного монокристалла  $p$ -типа марки КДБ-10 параллельно плоскости (111), легированные методом высокотемпературной диффузии ( $T=1000$  °С,  $t=23$  мин, поверхностная концентрация фосфора  $\Phi=6 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ ) и ионами фосфора с энергией  $E=100$  кэВ, дозой  $\Phi=6 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$  (облучение проведено при комнатной температуре в условиях, препятствующих канализированию частиц).

Для выявления распределения радиационных дефектов по глубине образца было проведено послойное травливание облученного монокристалла методом анодного окисления, которое проводилось в этиленгликоле с добавкой HF в режиме постоянного тока.

Использование метода послыоного стравливания путем анодного окисления нам представляется достаточно обоснованным. В процессе окисления образца возможно перераспределение дефектов вследствие их взаимодействия с атомами кислорода. Однако область, которая подвергается изменениям при окислении, не превышает 20 Å. В данной работе все спектры отражения были исследованы при угле скользющего падения  $\theta=4^\circ$ . Согласно [4], слой, участвующий в формировании отраженного пучка при  $\theta=4^\circ$  в районе  $\text{Si}^{r_{2,3}}$ -края поглощения ( $E \approx 100$  эВ), составляет 70—80 Å. Поэтому можно считать, что полученные спектры отражения облученного монокристалла Si практически не искажены технологической обработкой.

Послойное травление проведено на трех образцах, приготовленных в одном технологическом акте легирования. На первом образце было сделано 17 шагов травления, толщина снятого слоя составила 2340 Å, на втором — 4 шага травления до глубины 1550 Å, на третьем — 3 шага травления, был снят слой общей толщиной 1540 Å.

Отжиг образцов проводился в атмосфере аргона с добавлением кислорода (порядка 1 %) в течение 15 мин при температуре 1150 °С. Образовавшийся слой  $\text{SiO}_2$  на поверхности был удален в 48%-м растворе плавиковой кислоты.

На рис. 1 приведены полученные на разных глубинах спектры отражения кремния, имплантированного ионами фосфора, в виде энергетических зависимостей коэффициента отражения  $R(E)$ . Все спектры получены при угле скользющего падения  $\theta=4^\circ$ . Глубина залегания отражающего слоя определялась толщиной слоя, удаленного методом послыоного стравливания образца.

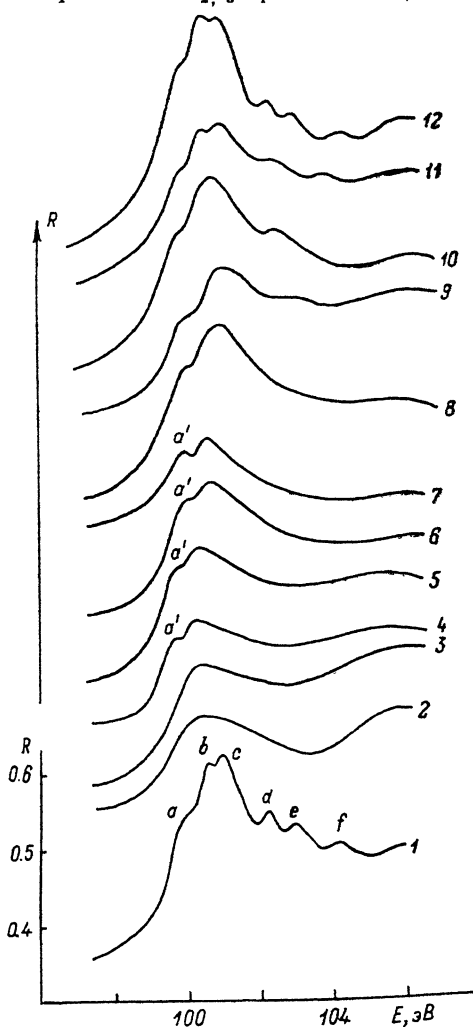


Рис. 1. Ближняя тонкая структура  $\text{SiL}_{2,3}$ -спектров отражения.

Монокристалл Si: 1 — исходный; 2—12 — после ионной имплантации на поверхности (2) и на глубине, Å: 3 — 190, 4 — 440, 5 — 1200, 6 — 1460, 7 — 1540, 8 — 1550, 9 — 1640, 10 — 1800, 11 — 1890, 12 — 2340.

Для наглядности кривые сдвинуты по оси ординат без изменения масштаба. Кривая 1 представляет собой спектр отражения исходного монокристалла кремния марки КДБ-10, в котором хорошо проявляется тонкая структура  $a-f$  вблизи края поглощения.

Обратимся к спектрам имплантированного кремния (рис. 1, кривые 1—12). По наблюдаемым изменениям в форме спектров для полученных кривых можно выделить две области глубин: до 1600 Å (кривые 1—8) и 1600—2340 Å (кривые 9—12).

Для первой области глубин в кристалле характерно отсутствие структуры  $a-f$ . По мере продвижения в глубь образца вид спектров в общих чертах сохраняется. Вместе с тем наблюдаются постепенные возрастания контрастности полосы  $b$  (интенсивности относительно уровня фона непрерывного поглощения перед краем), рост, а затем некоторое уменьшение плеча  $a'$  (кривые 2—8).

Для второй области глубин в спектрах отражения обнаруживается постепенное появление деталей структуры, характерных для совершенного монокристалла Si. На глубине 1640 Å (кривая 9) проявляется наплыв *d*, который в дальнейшем переходит в детали *d—e*. На глубине 1890 Å (кривая 11) появляются структура *b—c* и широкий максимум *f*. Структура спектра, полученного на глубине 2340 Å, характеризуется наличием деталей *a—f* и не отличается от спектра исходного монокристалла. При последующем шаге травления форма спектра не меняется, поэтому есть основания считать, что вся нарушенная область простирается до глубин 2100—2300 Å.

Согласно [5], структура *a—f* в спектрах отражения связана с наличием в монокристалле дальнего порядка. Нарушение дальнего порядка приводит

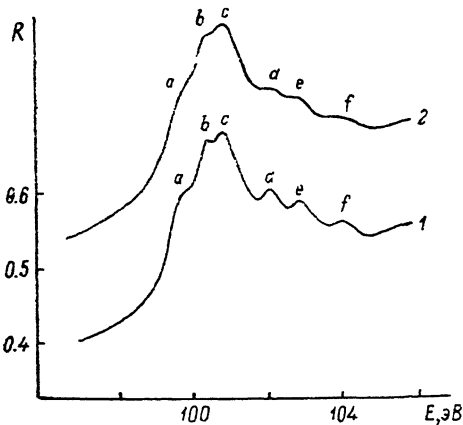


Рис. 2. Ближняя тонкая структура  $SiL_2$ ,  $z$ -спектров отражения монокристалла Si до (1) и после (2) легирования методом высокотемпературной диффузии.

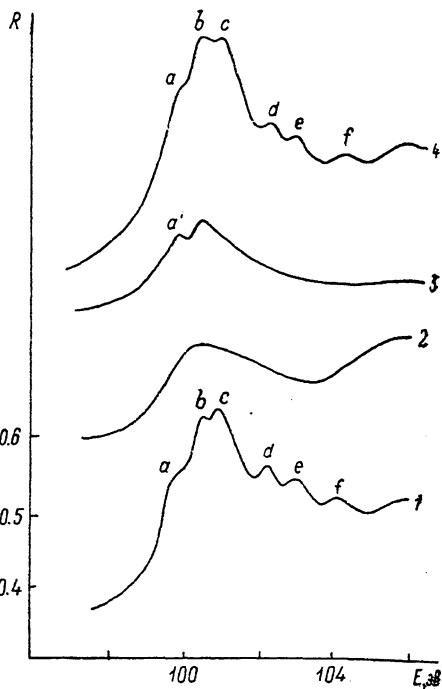


Рис. 3. Ближняя тонкая структура  $SiL_2$ ,  $z$ -спектров отражения.

Монокристалл Si: 1 — исходный; 2, 3 — после ионной имплантации (2 — на поверхности, 3 — на глубине 1600 Å); 4 — после ионной имплантации и высокотемпературного отжига.

к тому, что часть атомов кремния оказывается в неэквивалентном положении. Следствием этого, по-видимому, являются размытие и исчезновение деталей *a—f*, в результате чего уменьшается контрастность структуры. Полученные нами спектры отражения облученного монокристалла Si в области глубин до 1580 Å (рис. 1, кривые 2—8) хорошо коррелируют по виду своей структуры со спектром поглощения аморфного Si, полученного в [6]. Таким образом, можно считать, что отсутствие деталей структуры в спектрах отражения, характерных для спектра монокристалла, является следствием перехода вещества в этой области в разупорядоченное состояние.

В свою очередь в области глубин 1640—2340 Å (рис. 1, кривые 9—12) происходит постепенное восстановление кристаллической структуры.

Возникает естественный вопрос о природе нарушений, которые оказывают наибольшее влияние на формирование рентгеновских спектров отражения имплантированного Si.

Подтверждение определяющей роли радиационных дефектов в процессе ионной имплантации было получено при сравнении спектров отражения монокристалла кремния, легированного методом высокотемпературной диффузии из газовой фазы (рис. 2), и монокристалла кремния, облученного ионами фосфора (рис. 2). Тонкая структура спектров Si, легированного методом высокотемпературной диффузии, хорошо коррелирует по общему виду (числу деталей

и их энергетическому положению) с тонкой структурой спектров отражения необлученного монокристалла кремния, т. е. атомы фосфора не приводят в этом случае к существенным структурным нарушениям в кристалле. Это позволяет утверждать, что изменения в ближней тонкой структуре спектров отражения облученного кристалла являются следствием структурных изменений, возникающих в процессе имплантации.

Высокотемпературная обработка имплантированных образцов приводит к отжигу радиационных повреждений. Как видно из рис. 3, кристаллическая структура восстанавливается как на поверхности, так и на глубине травления 1600 Å.

Остановимся на более детальном обсуждении спектров отражения по всей области нарушений (рис. 1).

Из рассматриваемых спектров отражения своей слабой контрастностью выделяется спектр приповерхностного слоя облученного кремния (кривая 2). Можно полагать, что в этом случае слой, соответствующий по глубине слою, участвующему в формировании отраженного пучка, является наиболее нарушенным. Как указывалось выше, толщина слоя, участвующего в формировании отраженного пучка, была  $\sim 80$  Å при угле скользкого падения  $\theta = 4^\circ$ . Согласно данным электронографии [7], приповерхностная область кристалла глубиной  $\sim 100$  Å аморфизирована и сильно обогащена вакансиями, поэтому можно полагать, что в рассматриваемом случае (кривая 2) наблюдаемое различие обусловлено структурными нарушениями, связанными с повышенной концентрацией вакансий в приповерхностной области. Переход к спектру отражения на глубине 190 Å (кривая 3), если судить по виду спектра, не приводит к существенным изменениям в структуре слоя.

Одним из наиболее интересных экспериментальных фактов является обнаруженное изменение плеча  $a'$ . Эта деталь структуры появляется в виде плеча на глубине травления 440 Å (кривая 4). С увеличением глубины плечо проявляется более четко и на глубине 1540 Å (кривая 7) переходит в пик. Дальнейшее увеличение глубины приводит к некоторому «размазыванию» этой детали. Для того чтобы исключить возможное влияние процесса анодного окисления, глубина, на которой обнаруживается максимальное проявление плеча  $a'$ , определялась на трех образцах, отколотых от одного имплантированного образца. Глубина 1540 Å на каждом образце была достигнута при различных количествах шагов травления. Совместное рассмотрение полученных спектров позволяет утверждать, что максимальное проявление плеча  $a'$  наблюдается на глубине 1600 Å (с учетом глубины зондирования при  $\theta = 4^\circ$ ).

В работе [6] был получен спектр поглощения для аморфной пленки Si методом пропускания. При сопоставлении со спектром поглощения обращают на себя внимание схожесть спектров отражения на различных глубинах (до глубины 1600 Å) и практически полное совпадение спектра отражения на глубине 1540 Å со спектром поглощения. Именно на этой глубине максимально проявляется деталь  $a'$  в спектре отражения, ярко выраженная в спектре поглощения. Авторы работы [6] связывают появление плеча  $a'$  в виде пика с возникновением локализованных состояний в запрещенной зоне на расстоянии 0.15 эВ от дна зоны проводимости. Это утверждение вытекает из рассматриваемого авторами многоэлектронного механизма поглощения в легированном кремнии.

Имеющиеся экспериментальные и теоретические данные [7, 8] свидетельствуют о том, что в указанных условиях имплантации максимум распределения внедренных атомов фосфора находится на глубинах 1000—1300 Å. С другой стороны, радиационные дефекты, имеющие вакансионную природу, расположены на глубинах, гораздо меньших, чем те, на которых размещена основная доля внедренных частиц примеси (рис. 2) [7, 9]. Поскольку максимум нарушений получен на глубине, превышающей глубины, на которых расположены максимумы распределений вакансионного характера и внедренных атомов фосфора, можно полагать, что характер нарушений в рассматриваемой области имеет иную природу.

Это предположение подтверждается полученными нами результатами электрофизических исследований образцов. Так, методом стационарного электродного потенциала [10] было получено распределение дефектов вакансионного типа (рис. 4) с максимумом распределения на глубине 550 Å. Профиль концентрации примесей, полученный методом дифференциальной проводимости, дает максимум распределения фосфора на глубине 1300 Å (рис. 5).

Таким образом, полученные нами результаты согласуются с концепцией существенной роли собственных междоузельных атомов в формировании имплантированных слоев [11]. Действительно, при взаимодействии налетающих ионов с твердым телом атомы матрицы могут смещаться в любом направлении,

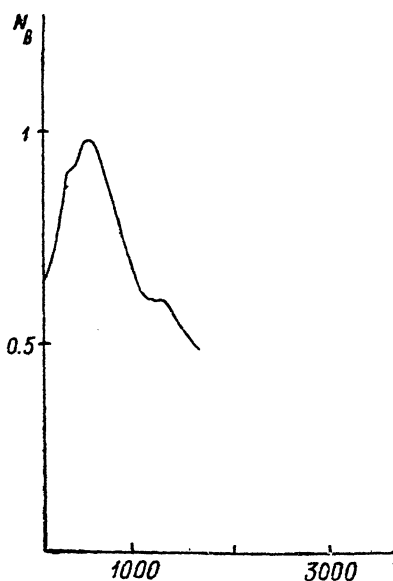


Рис. 4. Распределение радиационных дефектов вакансионного типа в Si, имплантированного ионами фосфора с  $E=100$  кэВ,  $\Phi=6 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ .

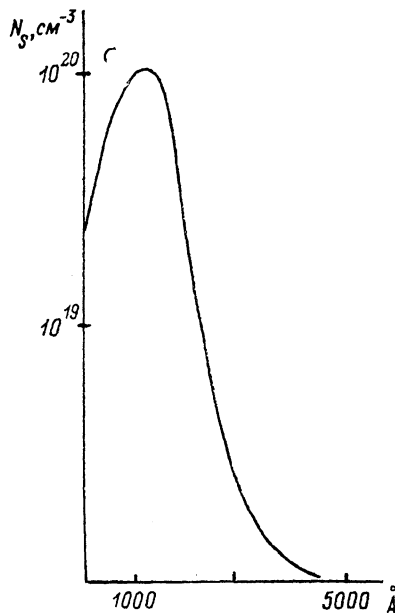


Рис. 5. Распределение фосфора, имплантированного в Si с  $E=100$  кэВ,  $\Phi=6 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ .

но большая часть выбиваемых в междоузлия атомов имеет составляющую вектора импульса, совпадающую с направлением движения бомбардирующих частиц. Из этого следует, что основная доля образующихся при облучении собственных междоузельных атомов располагается к поверхности кристалла не ближе, чем максимум распределения внедренных ионов. Приведенные результаты дают основания полагать, что внутри поврежденной области кристалла, в которой отсутствует дальний порядок, существуют пространственно разделенные слои, обогащенные радиационными нарушениями различного типа, поэтому сам процесс аморфизации на различных глубинах связан с дефектами, имеющими различную природу.

#### Список литературы

- [1] Филатова Е. О., Смирнов И. Н., Виноградов А. С. // ДАН СССР. 1984. Т. 275. В. 1. С. 87—90.
- [2] Филатова Е. О., Виноградов А. С. // Тез. докл. VI Всес. конф. по физике ВУФ излучения и взаимодействия излучения с веществом. М., 1982. С. 157.
- [3] Виноградов А. С. // Автореф. докт. дис. Л., 1987.
- [4] Филатова Е. О., Виноградов А. С., Зимкина Т. М. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 12. С. 130—133.
- [5] Eberhard W., Kalkoffen G., Kunz C., Asphes D., Cordrona M. // Phys. St. Sol. (b). 1978. V. 88. N 1. P. 135—148.
- [6] Brown F. G., Bachrach R. Z., Skibowski M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 45. N 10. P. 4781—4788.

- [7] Зорин Е. И., Павлов П. В., Тетельбаум Д. И. Ионное легирование полупроводников. М., 1975. 128 с.
- [8] Мейер Дж., Эрикссон Л., Дэвис Дж. Ионное легирование полупроводников. М., 1973. 296 с.
- [9] Вопросы радиационной технологии / Под ред. Л. С. Смирнова. Новосибирск, 1980. 294 с.
- [10] Александров О. В., Гавриков Г. А. // ПТЭ. 1982. № 3. С. 207—209.
- [11] Смирнов И. Н. // ДАН СССР. 1975. Т. 225. В. 3. С. 621—623.

Ленинградский государственный  
университет

Получена 3.07.1989  
Принята к печати 1.03.1990